

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-9681

(P2000-9681A)

(43) 公開日 平成12年1月14日 (2000.1.14)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
G 0 1 N 27/404		G 0 1 N 27/30	3 4 1 R
27/416		27/46	3 1 1 A

審査請求 有 請求項の数 1 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願平10-176058

(22) 出願日 平成10年6月23日 (1998.6.23)

(71) 出願人 390010364

光明理化学工業株式会社

東京都目黒区中央町1丁目8番24号

(72) 発明者 中村 仁

神奈川県川崎市中原区宮内4丁目9番35号

光明理化学工業株式会社研究所内

(72) 発明者 小坂 順一

埼玉県上尾市東町3丁目1961番地7

(74) 代理人 100077517

弁理士 石田 敬 (外4名)

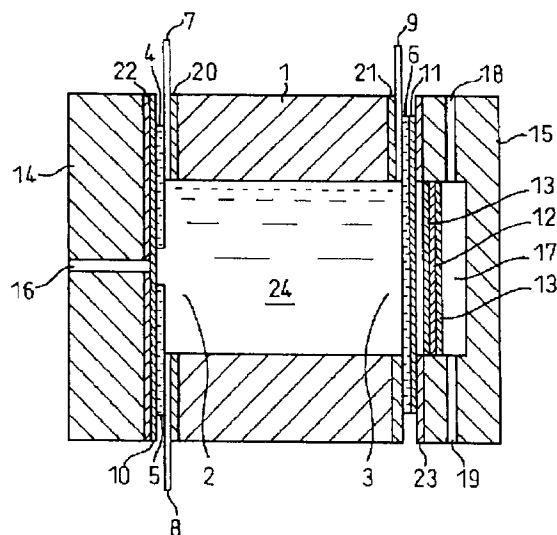
(54) 【発明の名称】 定電位電解式ガスセンサ

(57) 【要約】

【課題】 供給ガスの流量の影響を受けることなく、数千ppm～数%レベルの高濃度のガスを測定することができる定電位電解式ガスセンサを提供する。

【解決手段】 作用電極、対極及び比較電極の3電極と、電解液及びこの電解液を収納する容器本体からなる定電位電解式ガスセンサにおいて、前記作用電極の電解液と接する面と反対側のガス供給側にガスの供給を制限する細孔を有するガス供給制御板を配置し、このガス供給制御板の片側もしくは両側に孔径が1μm以下である多孔質膜を配置する。

図 1



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 作用電極、対極及び比較電極の3電極と、電解液及びこの電解液を収納する容器本体からなる定電位電解式ガスセンサであって、前記作用電極の電解液と接する面と反対側のガス供給側にガスの供給を制限する細孔を有するガス供給制御板を配置し、このガス供給制御板の片側もしくは両側に孔径が $1\mu\text{m}$ 以下である多孔質膜を配置したことを特徴とする定電位電解式ガスセンサ。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガス濃度を測定するための定電位電解式ガスセンサに関し、特に詳細には、数千ppm～数%レベルの高濃度ガス測定用の定電位電解式ガスセンサに関する。

## 【0002】

【従来の技術】ガスセンサは、気体中に含まれている特定のガスに感応して、これを電気信号に変換し、検知定量するデバイスである。このようなガスセンサとして、半導体式センサ、固体電解質センサ、接触燃焼式センサ、電気化学式センサ等の各種のものが現在知られている。このうち、電気化学式センサに属する定電位電解式ガスセンサは、電気化学セルによってガスを定電位電解したときの電解電流からガス濃度を定量するものである。

【0003】具体的には、この定電位電解式ガスセンサは、作用電極、対極及び比較電極の3電極と、電解液及びこれを収納する容器からなり、前記3電極はガス透過性の多孔質膜の内側に結合されており、いずれも前記電解液と接している。測定対象ガスは作用電極側に供給され、この作用電極が結合されているガス透過性の多孔質膜を透過して作用電極に達し、この作用電極表面において酸化もしくは還元される。この際に、対極との間にガスの濃度に応じた電流が流れ、ガス濃度が測定されるのであるが、あらかじめ基準となる比較電極に対して作用電極の電位を一定に保つことにより、特定のガスを選択的に、かつ安定に測定できることを特徴とする。

【0004】このように、定電位電解式ガスセンサは小型軽量で、常温で動作し消費電力が小さいこと、及び感度が高くppmレベルの濃度のガスの識別が可能のため、各種毒性ガス、例えばCO、H<sub>2</sub>S等を対象とした許容濃度管理用の携帯用検知器、測定器用センサとして広く使用されている。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】定電位電解式ガスセンサは、上記のように、従来はガス漏れを検知するためのような、特に低濃度のガスを測定するために使用されている。ところがこの従来の定電位電解式ガスセンサは、工程管理における還元用ガスとしてのCO、H<sub>2</sub>等の濃度測定、原油タンカーのタンカー内のH<sub>2</sub>Sガス濃度チ

ェック、燻蒸ガスとしてのPH<sub>3</sub>の濃度測定、又は火山ガス中のH<sub>2</sub>Sガス濃度測定等のような、数千ppm～数%レベルの高濃度のガスを測定するためには使用できなかった。すなわち、従来の定電位電解式ガスセンサでは、作用電極はガス透過性の多孔質膜に結合されているため、導入された測定対象ガスは制御されことなくこの多孔質膜を透過し、作用電極と接し、対極との間に電流が流れるのであるが、ppmレベルの濃度を検知するよう設計されているため、数千ppm～数%レベルの濃度のガスを測定対象ガスとして導入すると、流れる電流が大きくなり過ぎるため飽和してしまい、測定することができないという問題が生ずる。

【0006】このような問題を解決するため、定電位電解式ガスセンサを高濃度ガス測定に適用する方法として、作用電極に供給する測定対象ガスの量を制限する方法が考えられる。この方法は、具体的には、作用電極の測定ガス供給側に、ガスの供給を制限する細孔を有するガス供給制御板を配置することにより達成される。しかしながら、この細孔によって作用電極へのガスの供給を制御する方法は、制御される拡散ガス供給量が、導入される供給ガスの流量によって大きく依存するため、センサ出力電流がこの供給ガスの流量に大きく依存することになる。そのため、センサを使用する際の使用条件として、従来は許容することのできた供給ガスの流量の変動条件を許容することができなくなるという問題が生ずる。

【0007】本発明は、数千ppm～数%レベルの高濃度のガスに対しても適用可能であり、かつセンサの出力電流が供給ガスの流量に依存しない定電位電解式ガスセンサを提供することを目的とする。

## 【0008】

【課題を解決するための手段】上記問題を解決するため、本発明の定電位電解式ガスセンサは、作用電極、対極及び比較電極の3電極と、電解液及びこの電解液を収納する容器本体からなる定電位電解式ガスセンサにおいて、前記作用電極の電解液と接する面と反対側のガス供給側にガスの供給を制限する細孔を有するガス供給制御板を配置し、このガス供給制御板の片側もしくは両側に孔径が $1\mu\text{m}$ 以下である多孔質膜を配置したことを特徴とする。

【0009】本発明の定電位電解式ガスセンサにおいては、作用電極の測定ガス供給側に、ガスの供給を制限する細孔を有するガス供給制御板を配置しているため、作用電極表面に到達する測定対象ガスの量が制限される。その結果、作用電極上で反応によって生ずる電流が過大となることなく、高濃度ガスの測定が可能となる。さらに、このガス供給制御板の片側もしくは両側に孔径が $1\mu\text{m}$ 以下である多孔質膜を配置しているため、供給ガスの流量が変動しても、この多孔質膜の緩衝作用によってガス供給制御板を拡散するガスの量の変化は実質上無視

できる程度となる。その結果、センサの出力電流が供給ガスの流量に実質的に依存しないことになるのである。

【0010】

【発明の実施の形態】以下、添付図面を参照して本発明の定電位電解式ガスセンサを説明する。図1は本発明に係る定電位電解式ガスセンサの一実施例を示す断面図である。1は円筒状の容器本体であり、その両端に2つの開口部2及び3を有している。一方の開口部2にはガス透過性の多孔質膜10に結合された対極4と比較電極5が設けられ、他方の開口部3には、ガス透過性の多孔質膜11に結合された作用電極6が設けられ、各電極にはそれぞれリード線7、8及び9が接続されている。

【0011】この各電極が結合されているガス透過性の多孔質膜10及び11は、気体分子の平均自由行程よりも大きな、50Å～1μm程度の細孔径を有する膜をいい、従って気体に対しては透過性であるが液体に対しては不透過性である膜を意味する。このような膜としては、例えば、四フッ化エチレン樹脂（PTFE）等の材料が使用される。対極4と比較電極5は白金からなり、バインダによってガス透過性の多孔質膜10に結合されている。作用電極6は、白金、金等の貴金属からなり、バインダによってガス透過性の多孔質膜11に結合されるか、又は真空蒸着、スパッタリング、イオンプレートイング、又は無電解めっき等の方法によってガス透過性の多孔質膜11に結合される。これらのいずれの方法を用いるかは、主として測定対象ガスによって選択される。

【0012】作用電極6の外側、すなわち測定ガス供給側には、ガスの供給を制限する細孔を有するガス供給制御板12を配置し、このガス供給制御板12の片側もしくは両側に、孔径が1μm以下である多孔質膜13を配置する。ガス供給制御板12の有する細孔の直径はガスの自由な通過を制限する大きさであり、好ましくは1mm以下である。この細孔の直径が1mmより大きいと、供給ガスが自由に通過してしまい、ガスの供給を制限することができず、好ましくない。このような細孔を1又は複数個有するガス供給制御板12としては、樹脂、セラミック又は金属製の板が用いられる。多孔質膜13としては、孔径が1μm以下であるフッ素樹脂製の膜が使用される。この多孔質膜13の孔径が1μmより大きいと、供給ガスの流量もしくは圧力の変動を緩衝することができず、本発明の目的を達成することができない。このガス供給制御板12と多孔質膜13は、単に重ねるの

みでもよく、又は接着もしくはホットプレス等により一体として用いてもよい。

【0013】開口部2の側の側板14には、対極4及び比較電極5に空気を供給するための空気穴16が設けられており、一方の開口部3の側の側板15には、測定ガスを供給するためのガス室17が設けられ、このガス室17は供气路18及び排気路19によって外気と接続されている。20、21、22及び23はシールバックングであり、これらがすべて圧着固定されて組み立てられ、容器本体1に電解液24が充填される。この電解液24としては、硫酸、リン酸、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、塩化カリウム等の水溶液が使用される。

【0014】こうして構成された本発明の定電位電解式ガスセンサに、給気路18より測定対象ガスを導入すると、この測定対象ガスはガス室17に入る。ところが、このガス室17と作用電極6はガスの供給を制限する細孔を有するガス供給制御板13の細孔内を拡散透過したごく一部のガスのみが作用電極6に到達し、酸化もしくは還元されて電流を生ずる。作用電極6の表面で反応するガスの量は、ガス供給制御板12が有する細孔の断面積と細孔数によってきまるが、このガス供給制御板12が配置されていない場合と比較して数十分の1から数百分の1となる。

【0015】また、ガス供給制御板13の片側もしくは両側に、孔径1μm以下である多孔質膜13が配置されているため、供給ガスの流量が変動しても、この多孔質膜13がこの変動を緩衝することにより、ガス供給制御板12を拡散透過するガスの量の変化は実質上無視できる程度となる。その結果、作用電極6に到達する測定ガスの量が、ガスの流量に影響されず、センサの出力電流がこれらの変動に実質的に影響されない定電位電解式ガスセンサが得られる。

【0016】

【実施例】表1に示すガス供給制御板及び多孔質膜を用いて、図1に示すようにして構成した定電位電解式ガスセンサ（作用電極の反応面積約5cm<sup>2</sup>）において、一酸化窒素（NO）、ホスフィン（PH<sub>3</sub>）、及び硫化水素（H<sub>2</sub>S）を測定対象ガスとして用いて出力電流を測定した。比較として、ガス供給制御板及び多孔質膜を配置しない場合の出力電流を測定した。この結果を表1に示す。

【0017】

【表1】

ガス供給制御板の条件	多孔質膜の条件	センサ出力電流	100ppmあたりの出力電流
孔径 1 mm × 1 個 厚さ 1 mm	孔径 0.1 μm PTFE 両側	200 μA (2000ppmNO)	10 μA
なし	なし	36 μA (20ppmNO)	180 μA
孔径 1 mm × 1 個 厚さ 1 mm	孔径 0.1 μm PTFE 両側	270 μA (2000ppmPH <sub>3</sub> )	13.5 μA
なし	なし	350 μA (20ppmPH <sub>3</sub> )	1750 μA
孔径 0.4 mm × 1 個 厚さ 1 mm	孔径 0.1 μm PTFE 両側	670 μA (2% H <sub>2</sub> S)	3.35 μA
なし	なし	180 μA (20ppmH <sub>2</sub> S)	900 μA

【0018】この表より、ガス供給制御板及び多孔質膜を配置することにより、NO、PH<sub>3</sub>、及びH<sub>2</sub>Sの各ガスに対する出力電流が各々1/18、1/130、及び1/270となっていることがわかる。

【0019】一方、これらのセンサにおける供給ガス流量に対するセンサ出力電流を、多孔質膜の有無との関係で比較して、図2のグラフに示す。この例では、ガス供給制御板として直径1mmの孔を1個有する厚さ1mmの樹脂製の板を用い、多孔質膜として、孔径0.1μmであるPTFE樹脂膜を、前記ガス供給制御板の両側に配置したものと、この多孔質膜を配置せず、ガス供給制御板のみを用いたものとを比較した。測定対象ガスは、2000ppmのNOを用いた。

【0020】図2のグラフに示されるように、多孔質膜を配置しないと、供給ガスの流量の増加に伴ってセンサ出力も増大するが、多孔質膜をガス供給制御板の両側に配置することにより、センサの出力電流は供給ガスの流量に影響されことなくほぼ一定となった。ガス供給制御板の条件、多孔質膜の条件、及び供給ガスの種類を変えても同様の結果が得られた。

【0021】次に、ガス供給制御板として、直径1mmの孔を1個有する厚さ1mmの樹脂製の板を用い、多孔質膜として、孔径0.1μmであるPTFE樹脂膜を、前記ガス供給制御板の両側に配置した定電位電解式ガスセンサにおいて、NOガス濃度(0~5000ppm)に対する出力電流の関係を図3に、ガス供給制御板及び多孔質膜の条件を同じとした定電位電解式ガスセンサにおけるPH<sub>3</sub>ガス濃度(0~3000ppm)に対する出力電流の関係を図4に示す。また、ガス供給制御板として、直径0.4mmの孔を1個有する厚さ1mmの樹脂製の板を用い、多孔質膜として、孔径0.1μmであるPTFE樹脂膜を、前記ガス供給制御板の両側に配置した定電位電解式ガスセンサにおいて、H<sub>2</sub>Sガス濃度(0~3%)に対する出力電流の関係を図5に示す。

【0022】これらの結果より、いずれのガスにおいても、ガス濃度に比例した出力電流が得られ、測定ガスの

濃度測定に有効であることがわかる。

【0023】

【発明の効果】本発明の定電位電解式ガスセンサは、数千ppm~数%レベルの高濃度のガスを、供給ガスの流量の影響を受けることなく測定することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の定電位電解式ガスセンサの略断面図である。

【図2】多孔質膜の有無において比較した、供給ガス流量に対するセンサ出力電流の関係を示すグラフである。

【図3】本発明の定電位電解式ガスセンサを用いて測定した、NOガス濃度に対するこのセンサの出力電流を示すグラフである。

【図4】本発明の定電位電解式ガスセンサを用いて測定した、PH<sub>3</sub>ガス濃度に対するこのセンサの出力電流を示すグラフである。

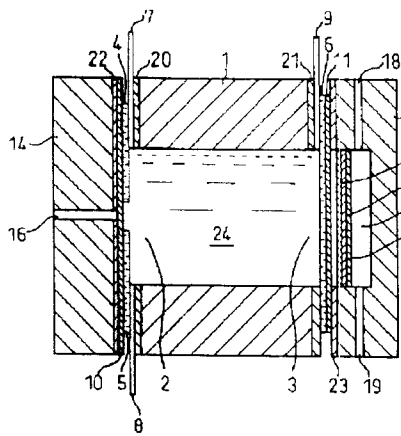
【図5】本発明の定電位電解式ガスセンサを用いて測定した、H<sub>2</sub>Sガス濃度に対するこのセンサの出力電流を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1…容器本体
- 2、3…開口部
- 4…対電極
- 5…比較電極
- 6…作用電極
- 7、8、9…リード線
- 10、11…ガス透過性の多孔質膜
- 12…ガス供給制御板
- 13…多孔質膜
- 14、15…側板
- 16…空気穴
- 17…ガス室
- 18…ガス給気路
- 19…ガス排気路
- 20、21、22、23…シールパッキン
- 24…電解質液

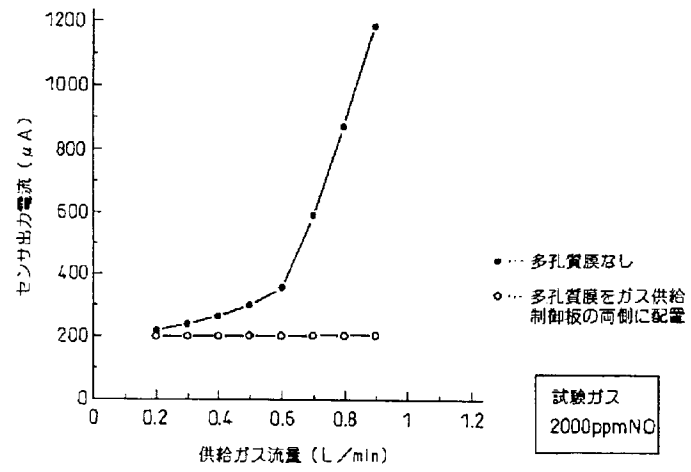
【図1】

図1



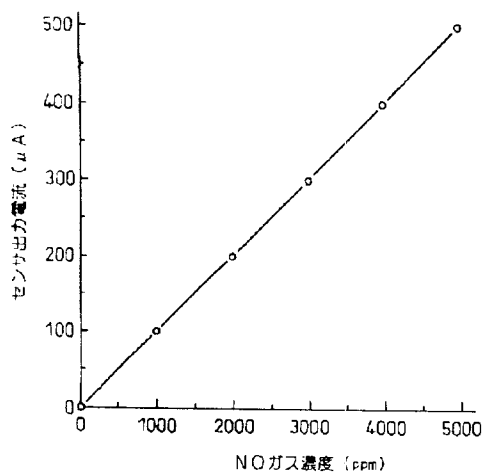
【図2】

図2



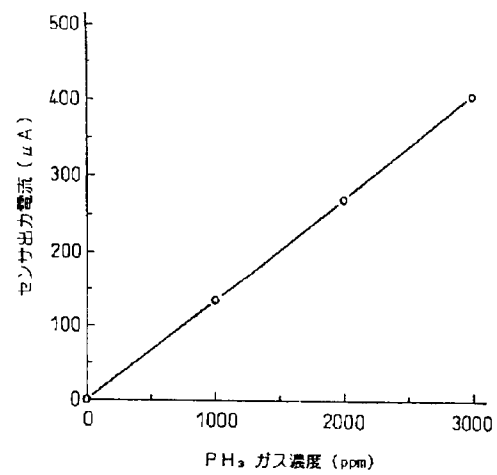
【図3】

図3



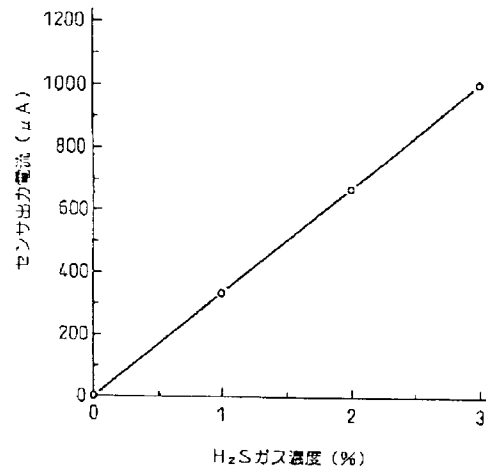
【図4】

図4



【図5】

図5



## 【手続補正書】

【提出日】平成10年7月27日（1998. 7. 27）

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0010

【補正方法】変更

【補正内容】

【0010】

【発明の実施の形態】以下、添付図面を参照して本発明の定電位電解式ガスセンサを説明する。図1は本発明に係る定電位電解式ガスセンサの一実施例を示す断面図である。1は容器本体であり、その両端に2つの開口部2及び3を有している。一方の開口部2にはガス透過性の多孔質膜10に結合された対極4と比較電極5が設けられ、他方の開口部3には、ガス透過性の多孔質膜11に結合された作用電極6が設けられ、各電極にはそれぞれリード線7、8及び9が接続されている。

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

## 【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0012】作用電極6の外側、すなわち測定ガス供給側には、ガスの供給を制限する細孔を有するガス供給制御板12を配置し、このガス供給制御板12の片側もしくは両側に、孔径が1μm以下である多孔質膜13を配置する。ガス供給制御板12の有する細孔の直径はガスの自由な通過を制限する大きさであり、好ましくは1mm以下である。この細孔の直径が1mmより大きいと、供給ガスが自由に通過してしまい、ガスの供給を制限することができず、好ましくない。このような細孔を1又は複数個有するガス供給制御板12としては、樹脂、セラミック又は金属製の板が用いられる。多孔質膜13としては、孔径が1μm以下であるフッ素樹脂製の膜が使用される。この多孔質膜13の孔径が1μmより大きいと、供給ガスの流量の変動を緩衝することができず、本発明の目的を達成することができない。このガス供給制御板12と多孔質膜13は、単に重ねるのみでもよく、又は接着もしくはホットプレス等により一体として用いてもよい。

## 【手続補正書】

【提出日】平成11年4月7日(1999. 4. 7)

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 作用電極、対極及び比較電極の3電極

と、電解液及びこの電解液を収納する容器本体からなる定電位電解式ガスセンサであって、前記作用電極の電解液と接する面と反対側のガス供給側にガスの供給を制限する直径1mm以下の細孔を1又は複数個有するガス供給制御板を配置し、このガス供給制御板の片側もしくは両側に孔径が1μm以下である多孔質膜を配置したことを特徴とする定電位電解式ガスセンサ。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

【補正内容】

【0008】

【課題を解決するための手段】上記問題を解決するため、本発明の定電位電解式ガスセンサは、作用電極、対極及び比較電極の3電極と、電解液及びこの電解液を収納する容器本体からなる定電位電解式ガスセンサにおいて、前記作用電極の電解液と接する面と反対側のガス供給側にガスの供給を制限する直径1mm以下の細孔を1

又は複数個有するガス供給制御板を配置し、このガス供給制御板の片側もしくは両側に孔径が1μm以下である多孔質膜を配置したことを特徴とする。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】作用電極6の外側、すなわち測定ガス供給側には、ガスの供給を制限する細孔を有するガス供給制御板12を配置し、このガス供給制御板12の片側もしくは両側に、孔径が1μm以下である多孔質膜13を配置する。ガス供給制御板12の有する細孔の直径はガスの自由な通過を制限する大きさであり、具体的には1mm以下である。この細孔の直径が1mmより大きいと、供給ガスが自由に通過してしまい、ガスの供給を制限することができず、好ましくない。このような細孔を1又は複数個有するガス供給制御板12としては、樹脂、セラミック又は金属製の板が用いられる。多孔質膜13としては、孔径が1μm以下であるフッ素樹脂製の膜が使用される。この多孔質膜13の孔径が1μmより大きいと、供給ガスの流量の変動を緩衝することができず、本発明の目的を達成することができない。このガス供給制御板12と多孔質膜13は、単に重ねるのみでもよく、又は接着もしくはホットプレス等により一体として用いてもよい。